

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012521412 **Image available**
WPI Acc No: 1999-327518/199927
XRAM Acc No: C99-097057
XRPX Acc No: N99-245624

Protected photomask e.g. with calcium fluoride substrate, useful in production of micro devices including semiconductor and photographic elements

Patent Assignee: NIKON CORP (NIKR)
Inventor: OWA S; SHIRAISHI N; TAKEUCHI H
Number of Countries: 082 Number of Patents: 006
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9924869	A1	19990520	WO 98JP5061	A	19981110	199927 B
JP 11143053	A	19990528	JP 97308342	A	19971111	199932
AU 9897639	A	19990531	AU 9897639	A	19981110	199941
JP 11305419	A	19991105	JP 98146604	A	19980512	200004
JP 2000047372	A	20000218	JP 98300525	A	19981022	200020
EP 1031877	A1	20000830	EP 98951767	A	19981110	200042
			WO 98JP5061	A	19981110	

Priority Applications (No Type Date): JP 98300525 A 19981022; JP 97308342 A 19971111; JP 9852830 A 19980218; JP 98146604 A 19980512; JP 98144303 A 19980526

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 9924869	A1	J	56	G03F-001/14	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH GM HR HU ID IL IS KE KG KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

JP 11143053	A		7	G03F-001/14	
-------------	---	--	---	-------------	--

AU 9897639	A			G03F-001/14	Based on patent WO 9924869
------------	---	--	--	-------------	----------------------------

JP 11305419	A		15	G03F-001/14	
-------------	---	--	----	-------------	--

JP 2000047372	A		7	G03F-001/14	
---------------	---	--	---	-------------	--

EP 1031877	A1	E		G03F-001/14	Based on patent WO 9924869
------------	----	---	--	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Abstract (Basic): WO 9924869 A1

NOVELTY - A photomask comprises a substrate, a pattern for transfer, and a protective film for protecting the substrate.

DETAILED DESCRIPTION - A photomask comprises a substrate, a pattern for transfer, and a protective film for protecting the substrate.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(i) a similar photomask for exposure devices installed with an irradiation source at wavelength of not more than 200 nm comprising a fluorine-doped quartz glass substrate and a pattern formed on it;

(ii) another photomask as (i) but the quartz glass substrate having a structure-determined temperature of not more than 1200 K and hydroxyl (OH) concentration of not less than 1000 ppm;

(iii) yet another photomask like (i) but with a substrate made from thin-plate quartz glass;

(iv) an exposure device comprising an optics set-up equipped with illumination and photosensitive plate(s) for using the above photomask on a movable stage with a reinforcement containing a support to prevent deformation of the photomask and areas for the irradiation enabling an equivalent transmission as the photomask to pass;

(v) an aberration correcting plate based on projection optics made from a fluorine-doped quartz glass for correction of the projection of image of a pattern on a defined surface obtained after irradiation;

(vi) a similar exposure device containing an aberration correcting plate operated by the non-rotating symmetrical aberration correction.

method;

(vii) a photomask comprising a rock crystal as the substrate and the pattern;

(viii) an exposure device using the rock crystal of the photomask to transfer and form a pattern; and

(ix) a method producing micro devices by transferring and forming a circuit pattern by using the above photomask onto the photosensitive layer of the substrate after placing the circuit pattern with the mask on the protruding part of the protective film for irradiation.

USE - The photomask together with the aberration correcting plate are used in the manufacture of micro devices e.g. semiconductor elements, photographic elements, liquid-crystal display elements and thin-film magnetic heads.

ADVANTAGE - Such photomask has high light transmission and good reprocessing productivity and is soft, without deterioration of exposure characteristics over a period of time, and therefore its is possible to transfer and form precise, high-quality fine patterns, with ability to impart durability and improved reliability to the exposure devices.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - View from bottom of the reticule described in the above Example.

pp; 56 DwgNo 1a/8

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ELECTRONICS - Preferred Photomasks: The substrate is particularly made from calcium fluoride, and the irradiation is at wavelength of not more than 190 nm. The protective film is made from chromium, chromium oxide, or silicon oxides, which can also be made of the material as the pattern. The protective film is especially provided for the pattern-forming surface of the substrate which is located at the terminal face of the substrate. When making the quartz glass, the silicon compound is hydrolyzed in flame to give glass micro particles which are accumulated to form a porous glass for heat-treatment in an atmosphere containing fluorine as dopant and thus producing a transparent fluorine-doped porous glass which may have OH concentration not more than 100 ppm. The quartz glass may also be doped with hydrogen as well. A reinforcing material is tightly fixed onto the pattern-forming surface of the substrate. The substrate material is particularly a fluorine-doped quartz glass, quartz glass with OH concentration not less than 1000 ppm, calcium fluoride, rock crystal or magnesium fluoride. The pattern-forming surface is the orthogonal face on the optical axis of the rock crystal plate. An exposure device is provided for irradiation at wavelength of not more than 200 nm. Such rock crystal contains no foreign particles inside. Preferred Exposure Device: The used quartz glass has a structure-determined temperature of not less than 1200 K and OH concentration of not less than 1000 ppm. Optical axis of the projection optical system is practically parallel with that of the photomask.

Preferred Micro device Production: During irradiation, the optical axis of the mask is made almost parallel to that of the projection.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-305419

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 1/14		G 0 3 F 1/14 B
C 0 3 B 8/04		C 0 3 B 8/04 P
G 0 2 B 1/00		G 0 2 B 1/00
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 P
		5 1 5 F

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

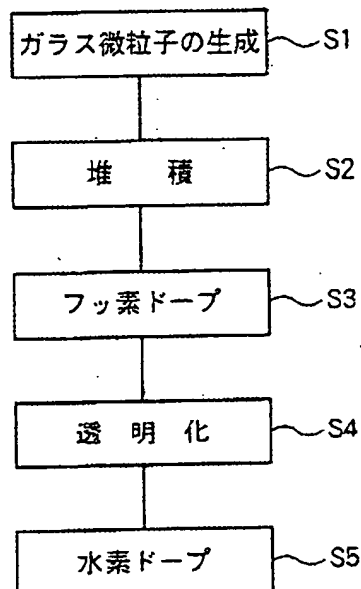
(21) 出願番号	特願平10-146604	(71) 出願人	000004112 株式会社ニコン
(22) 出願日	平成10年(1998) 5月12日		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(31) 優先権主張番号	特願平10-52830	(72) 発明者	竹内 仁
(32) 優先日	平10(1998) 2月18日		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		式会社ニコン内
		(74) 代理人	弁理士 前田 均 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フォトマスク、収差補正板、及び露光装置

(57) 【要約】

【課題】 波長200nm程度以下の紫外線を用いても光透過率が高く、耐紫外線性が良好で、かつ加工作業性が良く、高精度を実現できるフォトマスクを提供することである。

【解決手段】 このフォトマスクは、ケイ素化合物を火炎中で加水分解せしめてガラス微粒子を得 (S1)、これを堆積させて多孔質ガラスを形成し (S2)、該多孔質ガラスをフッ素含有雰囲気中で加熱処理してフッ素をドーブし (S3)、その後透明化 (S4) してなる石英ガラスを用いて製造されている。ガラス中の不完全な構造 (結合) がフッ素で終端され、より完全な構造となり、紫外線の吸収が減少し、紫外線の強いエネルギーを受けても安定にその構造を保つことができる。従って、光透過率が高く、紫外線照射による経時的な劣化が少ないフォトマスクが提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長が200nm程度以下の照明光を射出する光源を備えた露光装置に使用されるフォトマスクであって、

フッ素がドーブされた石英ガラスを用いて製造されたことを特徴とするフォトマスク。

【請求項2】 前記石英ガラスは、ケイ素化合物を火炎中で加水分解せしめて得たガラス微粒子を堆積させて多孔質ガラスを形成し、該多孔質ガラスをフッ素含有雰囲気中で加熱処理してフッ素をドーブした後に透明化してなることを特徴とする請求項1記載のフォトマスク。

【請求項3】 前記石英ガラスは、さらに水素がドーブされていることを特徴とする請求項1記載のフォトマスク。

【請求項4】 波長が200nm程度以下の照明光を射出する光源を備えた露光装置に使用されるフォトマスクであって、

構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上である石英ガラスを用いて製造されたことを特徴とするフォトマスク。

【請求項5】 波長が200nm程度以下の照明光を射出する光源を備えた露光装置に使用されるフォトマスクであって、

薄板状の石英ガラスにパターンを形成するとともに、前記石英ガラスの変形を防止するように、少なくとも前記照明光が通過する領域が蛍石からなる補強部材で前記石英ガラスを保持してなることを特徴とするフォトマスク。

【請求項6】 前記石英ガラスは、前記パターンの形成面が前記補強部材にほぼ密着するように固定されていることを特徴とする請求項5記載のフォトマスク。

【請求項7】 前記石英ガラスは、フッ素がドーブされていることを特徴とする請求項5又は6記載のフォトマスク。

【請求項8】 波長が200nm程度以下の照明光をフォトマスクに照射する照明光学系と、前記フォトマスクから出射する照明光を感光基板上に投射する投影光学系とを備えた露光装置において、

前記投影光学系の物体面側に配置され、前記フォトマスクを前記物体面にほぼ沿って移動するステージと、

前記ステージに設けられ、前記フォトマスクを保持してその変形を防止するために、少なくとも前記照明光が通過する領域が蛍石からなる補強部材とを備えたことを特徴とする露光装置。

【請求項9】 波長が200nm程度以下の照明光で照射されるパターンの像を所定面上に投影する投影光学系の収差補正板であって、

フッ素がドーブされた石英ガラス、又は構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上である石英ガラスを用いて製造されたことを特徴とす

る収差補正板。

【請求項10】 波長が200nm程度以下の照明光をフォトマスクに照射する照明光学系と、前記フォトマスクから出射する照明光を感光基板上に投射する投影光学系とを備えた露光装置において、

フッ素がドーブされた石英ガラス、又は構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上である石英ガラスからなり、前記投影光学系の非回転対称な収差を補正する収差補正板を、前記フォトマスクと前記感光基板との間の結像光路中に配置したことを特徴とする露光装置。

【請求項11】 前記石英ガラス中のOH基濃度が100ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子、液晶表示素子、薄膜磁気ヘッド、その他のマイクロデバイスを製造するために用いられる露光装置、該露光装置に使用されるフォトマスク及び収差補正板に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子等を製造するためのフォトリソグラフィ工程において、フォトマスク（レチクルを含む）のパターン像を投影光学系を介して感光基板上に転写する露光装置が使用されている。このような露光装置に使用されるフォトマスクは、一般に石英ガラスを用いて製造される。石英ガラスは、光の透過損失が少なく、温度変化に対して耐性があり、耐食性や弾性性能が良好で、線膨張率が小さい（約 $5 \times 10^{-7}/K$ ）等の優れた性質を有しており、精度の高いパターン形成が可能であるとともに、その作業性も良いという利点を有している。

【0003】ここで、半導体集積回路は微細化の方向で開発が進み、フォトリソグラフィ工程においては、光源の短波長化が進んでおり、いわゆる真空紫外線、特に200nmよりも短い波長の光、例えばArFエキシマレーザ（波長193nm）やF₂レーザ（波長157nm）等の光が露光用光として用いられるようになってきた。

【0004】ところが、通常の石英ガラスは、波長が200nm程度以下の光に適用すると、吸収や散乱によって透過損失が大きくなるとともに、吸収により生じる発熱や蛍光により光学性能が低下し、ガラス自体が経時的に変色するカラーセンターや密度が変化するコンパクション等を生じ、このことは波長が短くなるにつれて顕著となる。従って、通常の石英ガラスを用いる場合には、ArFエキシマレーザ（波長193nm）程度の波長の光への適用が限界であると考えられ、それ以下の波長の光に対しては通常の石英ガラスを用いたフォトマスクを

使用することは一般に難しいものと考えられる。このため、200nm程度以下の波長の光に対しても透過率が高い材料である蛍石(CaF₂)を用いてフォトマスクを製造することが検討されている。なお、かかる蛍石の使用は波長190nm以下の光に適用する場合に特に有効であると考えられるが、上述のArFエキシマレーザの場合についても透過率の観点からは、蛍石の使用が望ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、蛍石は温度変化に対して耐性が低く、脆弱で傷つき易く、パターンの形成過程において破損が生じたり、線膨張率が比較的に大きいので、高精度のマスクパターンの形成が難しいとともに、露光装置に適用されて実際に露光処理を行う場合に温度を極めて厳密に管理しなければならず、高い精度で感光基板上にパターンを転写するのに支障がある。

【0006】また、露光装置には投影光学系のディストーション等の収差による像歪みを補正するため、フォトマスクと感光基板との間の結像光路中(例えば、フォトマスクと投影光学系の間)に固定的にあるいは着脱可能に透明な収差補正板を装着することがあり、かかる場合の収差補正板についても上述のフォトマスクと同様の問題がある。

【0007】そして、このような問題は、露光装置の短波長化の障害となり、感光基板上に形成するパターンの微細化への対応を難しくするとともに、経時的に安定した露光性能の実現や長寿命の露光装置の提供を難しくしていた。

【0008】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、特に短波長(波長200nm程度以下)の光を用いて露光を行う露光装置において、光透過率が高く、耐紫外線性が良好で、かつ加工作業性が良く、高精度を実現できるフォトマスク及び収差補正板を提供することである。また、本発明の他の目的は、感光基板上に形成するパターンの微細化に対応できるとともに、露光性能の経時的な劣化が少なく、寿命の長い露光装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】以下、この項に示す説明では、理解の容易化のため、本発明の各構成要件に実施形態の図に示す参照符号を付して説明するが、本発明の各構成要件は、これら参照符号によって限定されるものではない。

【0010】1. 上述した目的を達成するための本発明の請求項1記載のフォトマスクは、波長が200nm程度以下の照明光を射出する光源(1)を備えた露光装置に使用されるフォトマスク(R)であって、フッ素がドーパされた石英ガラスを用いて製造されたことを特徴とする。

【0011】本発明の請求項2記載のフォトマスクは、請求項1記載のフォトマスクにおいて、前記石英ガラスは、ケイ素化合物を火炎中で加水分解せしめて得たガラス微粒子を堆積させて多孔質ガラスを形成し(S1、S2)、該多孔質ガラスをフッ素含有雰囲気中で加熱処理してフッ素をドーパ(S3)した後に透明化(S4)してなることを特徴とする。

【0012】フッ素がドーパされた石英ガラスは、該ガラス中の不完全な構造(結合)がフッ素により終端され、より完全な構造となり、紫外線の吸収が少なくなるとともに、紫外線の強いエネルギーを受けても安定にその構造を保つことができる。従って、波長が200nm程度以下の紫外線を照明光として使用する場合に光透過率が高く、紫外線照射による経時的な劣化(カラーセンターやコンパクションの発生等)が少ないフォトマスクが提供される。さらに、蛍石を用いて製造されたフォトマスクと比較して、加熱・冷却に対して耐性があるとともに傷つき難いので、パターンの形成を含む製造の作業性が良いとともに、線膨張率が極めて小さいので、精度の高いフォトマスクが提供される。

【0013】本発明の請求項3記載のフォトマスクは、請求項1記載のフォトマスクにおいて、前記石英ガラスは、さらに水素がドーパ(S5)されていることを特徴とする。フッ素に加えて水素をドーパすることにより、紫外線の照射により結合が切れた場合に、ドーパされた水素分子により終端されるため、さらに耐紫外線性を向上することができる。従って、請求項1又は2記載のものよりもさらに紫外線照射による劣化が少ないフォトマスクが提供される。

【0014】2. 本発明の請求項4記載のフォトマスクは、波長が200nm程度以下の照明光を射出する光源(1)を備えた露光装置に使用されるフォトマスク(R)であって、構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上である石英ガラスを用いて製造されたことを特徴とする。

【0015】1000ppm以上のOH基を含有する石英ガラスは、それ以外の石英ガラスに比較して構造的に安定しており、構造決定温度がより低下する傾向にある。そして、構造決定温度は低い方がガラス内の歪んだ結合部分が少なくなると考えられることから、紫外線照射によるかかる歪んだ結合部分の切断が少なくなり、これにより散乱損失や吸収損失が小さくなり、耐紫外線性が向上する。従って、波長が200nm程度以下の紫外線を照明光として使用する場合に光透過率が高く、紫外線照射による経時的な劣化(カラーセンターやコンパクションの発生等)が少ないフォトマスクが提供される。さらに、蛍石を用いて製造されたフォトマスクと比較して、加熱・冷却に対して耐性があるとともに傷つき難いので、パターンの形成を含む製造の作業性が良いとともに、線膨張率が極めて小さいので、精度の高いフォトマ

スクが提供される。

【0016】なお、ここでいう「構造決定温度」とは、石英ガラスの構造安定性を表すパラメータとして導入されたファクターである。室温での石英ガラスの密度揺らぎ、即ち構造安定性は、高温で融液状態にある石英ガラスの密度、構造が冷却過程においてガラス転移点付近で凍結されたときの密度、構造によって決定される。即ち、密度、構造が凍結されたときの温度に相当する熱力学的密度、構造が室温下でも保存されるのである。その密度、構造が凍結されたときの温度を、「構造決定温度」と定義する。

【0017】3. 本発明の請求項5記載のフォトマスクは、波長が200nm程度以下の照明光を射出する光源(1)を備えた露光装置に使用されるフォトマスク(R)であって、薄板状の石英ガラス(41)にパターンを形成するとともに、前記石英ガラスの変形を防止するように、少なくとも前記照明光が通過する領域が蛍石からなる補強部材(42)で前記石英ガラスを保持してなることを特徴とする。

【0018】本発明の請求項6記載のフォトマスクは、請求項5記載のフォトマスクにおいて、前記石英ガラス(41)は、前記パターンの形成面が前記補強部材(42)にほぼ密着するように固定されていることを特徴とする。

【0019】石英ガラスを透過する光の損失は該ガラスの板厚に比例して大きくなるから、該ガラスを薄板状としてこれにパターンを形成して、この部分における透過損失を減少させた。そして、この薄板状の石英ガラスを少なくとも照明光が通過する領域が蛍石からなる補強部材で保持することにより、薄板状であることによる強度的な弱さを改善し、撓みの発生等を防止した。パターンは薄板状の石英ガラスに形成するから、波長が200nm程度以下の紫外線を照明光として使用する場合にも損失が少なく、また、加熱・冷却による劣化も少なく、線膨張率も小さいので、精度の高いパターンを容易に製造できる。また、紫外線に対して優れた特性を呈する蛍石を有する補強部材による補強によって撓みの発生も少なく、高精度で優れた特性を有するフォトマスクが提供される。

【0020】本発明の請求項7記載のフォトマスクは、請求項5又は6記載のフォトマスクにおいて、前記石英ガラス(41)は、フッ素がドーパされていることを特徴とする。薄板状の石英ガラスにフッ素をドーパすることにより、さらに透過損失を低減できるとともに、耐紫外線性を向上することができる。

【0021】4. 本発明の請求項8記載の露光装置は、波長が200nm程度以下の照明光をフォトマスク(R)に照射する照明光学系と、前記フォトマスクから出射する照明光を感光基板(W)上に投射する投影光学系(PL)とを備えた露光装置において、前記投影光学

系の物体面側に配置され、前記フォトマスクを前記物体面にほぼ沿って移動するステージ(20A, 20B)と、前記ステージに設けられ、前記フォトマスクを保持してその変形を防止するために、少なくとも前記照明光が通過する領域が蛍石からなる補強部材(42)とを備えたことを特徴とする。

【0022】この露光装置によると、フォトマスクは紫外線に優れた特性を呈する蛍石を有する補強部材に保持されているから、該フォトマスクの撓み等の変形が防止され、従って、高精度のパターン転写を実現できる。また、該フォトマスクを薄くしてもその撓み等の変形が防止されるから、精度低下を招くことなく、透過損失を小さくすることが可能である。

【0023】5. 本発明の請求項9記載の収差補正板は、波長が200nm程度以下の照明光で照射されるパターンの像を所定面上に投影する投影光学系(PL)の収差補正板(38)であって、フッ素がドーパされた石英ガラス、又は構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上である石英ガラスを用いて製造されたことを特徴とする。

【0024】フッ素がドーパされた石英ガラスは、該ガラス中の不完全な構造(結合)がフッ素により終端され、より完全な構造となり、紫外線の吸収が少なくなるとともに、紫外線の強いエネルギーを受けても安定にその構造を保つことができる。

【0025】また、1000ppm以上のOH基を含有する石英ガラスは、それ以外の石英ガラスに比較して構造的に安定しており、構造決定温度がより低下する傾向にある。そして、構造決定温度は低い方がガラス内の歪んだ結合部分が少なくなると考えられることから、紫外線照射によるかかる歪んだ結合部分の切断が少なくなり、これにより散乱損失や吸収損失が小さくなり、耐紫外線性が向上する。

【0026】従って、波長が200nm程度以下の紫外線を照明光として使用する場合に光透過率が高く、紫外線照射による経時的な劣化(カラーセンターやコンパクションの発生等)が少ない収差補正板が提供される。さらに、傷つき難いので、ディストーションの分布等に対応した形状への研磨加工を含む製造の作業性が良いとともに、線膨張率が極めて小さいので、精度の高い収差補正を行うことができる収差補正板が提供される。

【0027】6. 本発明の請求項10記載の露光装置は、波長が200nm程度以下の照明光をフォトマスク(R)に照射する照明光学系と、前記フォトマスクから出射する照明光を感光基板(W)上に投射する投影光学系(PL)とを備えた露光装置において、フッ素がドーパされた石英ガラス、又は構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上である石英ガラスからなり、前記投影光学系の非回転対称な収差を補正する収差補正板(38)を、前記フォトマスクと前

記感光基板との間の結像光路中に配置したことを特徴とする。

【0028】この露光装置によると、前記所定の石英ガラスを用いた収差補正板を備えており、この収差補正板は、波長が200nm程度以下の紫外線の照射に対して透過率が高く、経時的な劣化が少ないという優れた特性を有しているから、経時的に安定した収差補正を行うことができる。従って、長期に渡って高い露光精度を実現でき、装置の信頼性を向上できるとともに、長寿命化を図ることもできる。本発明の請求項11のフォトマスクは請求項1又は2に記載のフォトマスクにおいて、前記石英ガラス中のOH基の濃度が、100ppm以下であることを特徴とする。本発明のフォトマスクを、波長170nm程度以下の照明光を照射する光源を備えた露光装置において使用する場合には、石英ガラス中のOH基の濃度を100ppm以下に抑えることで、そのような極短波長の光束に対する透過率を向上させることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0030】第1実施形態

1. 全体構成

本実施形態は、フォトマスクとしてのレチクル上に形成されたパターンの像を投影光学系を介してウエハ（感光基板）上の各ショット領域に逐次転写するステップ・アンド・スキアン方式の投影露光装置に本発明を適用したものである。

【0031】図1は本発明の実施形態の投影露光装置の概略構成図である。同図において、1はF₂エキシマレーザ光源であり、この光源1からの波長157nmで狭帯化された露光光としての紫外パルス光I_Lは、露光装置本体との間で光路を位置的にマッチングさせるための可動ミラー等を含むビームマッチングユニット（BMU）3を通り、遮光性のパイプ5を介して光アッテネータとしての可変減光器6に入射する。

【0032】ウエハ上のレジストに対する露光量を制御するための露光コントローラ30が、光源1の発光の開始及び停止、発振周波数、及びパルスエネルギーで定まる出力を制御するとともに、可変減光器6における紫外パルス光I_Lに対する減光率を段階的又は連続的に調整する。なお、光源1として、波長193nmのAr_Fエキシマレーザ光やその他の波長200nm程度以下の紫外線を射出するものを使用する場合にも本発明を適用することができる。

【0033】可変減光器6を通った光I_Lは、所定の光軸に沿って配置されるレンズ系7A、7Bよりなるビーム整形光学系を経て、オプティカル・インテグレータ（ロットインテグレータ、又はフライアイレンズなどであって、図1ではフライアイレンズ）11に入射する。な

お、フライアイレンズ11は、照度分布均一性を高めるために、直列に2段配置してもよい。フライアイレンズ11の射出面には開口絞り系12が配置されている。開口絞り系12には、通常照明用の円形の開口絞り、複数の偏心した小開口よりなる変形照明用の開口絞り、輪帯照明用の開口絞り等が切り換え自在に配置されている。フライアイレンズ11から出射されて開口絞り系12の所定の開口絞りを通過した光I_Lは、透過率が高く反射率が低いビームスプリッタ8に入射する。ビームスプリッタ8で反射された光は光電検出器よりなるインテグレートセンサ9に入射し、インテグレートセンサ9の検出信号は露光コントローラ30に供給されている。

【0034】ビームスプリッタ8の透過率及び反射率は予め高精度に計測されて、露光コントローラ30内のメモリに記憶されており、露光コントローラ30は、インテグレートセンサ9の検出信号より間接的に投影光学系PLに対する光I_Lの入射光量をモニタできるように構成されている。なお、投影光学系PLに対する入射光量をモニタするためには、同図中に示すように、例えばレンズ系7Aの前にビームスプリッタ8Aを配置し、このビームスプリッタ8Aからの反射光を光電検出器9Aで受光し、光電検出器9Aの検出信号を露光コントローラ30に供給するようにしてもよい。

【0035】ビームスプリッタ8を透過した光I_Lは、コンデンサレンズ系14を経てレチクルブラインド機構16内の固定照明視野絞り（固定ブラインド）15Aに入射する。固定ブラインド15Aは、投影光学系PLの円形視野内の中央で走査露光方向と直交した方向に伸びるように配置された直線スリット状又は矩形状の開口部を有する。さらに、レチクルブラインド機構16内には、固定ブラインド15Aとは別に照明視野領域の走査露光方向の幅を可変とするための可動ブラインド15Bが設けられている。可動ブラインド15Bの開口率の情報は露光コントローラ30にも供給され、インテグレートセンサ9の検出信号から求められる入射光量にその開口率を乗じた値が、投影光学系PLに対する実際の入射光量となる。

【0036】レチクルブラインド機構16の固定ブラインド15Aでスリット状に整形された紫外パルス光I_Lは、結像用レンズ系17、反射ミラー18、及び主コンデンサレンズ系19を介して、レチクルRの回路パターン領域上で固定ブラインド15Aのスリット状の開口部と相似な照明領域を一樣な強度分布で照射する。即ち、固定ブラインド15Aの開口部又は可動ブラインド15Bの開口部の配置面は、結像用レンズ系17と主コンデンサレンズ系19との合成系によってレチクルRのパターン面とはほぼ共役となっている。

【0037】紫外パルス光I_Lのもとで、レチクルRの照明領域内の回路パターンの像が両側テレセントリックな投影光学系PLを介して所定の投影倍率β（βは例え

ば $1/4$ 、 $1/5$ 等)で、投影光学系PLの結像面に配置されたウエハW上のレジスト層のスリット状の露光領域に転写される。その露光領域は、ウエハW上の複数のショット領域のうちの1つのショット領域上に位置している。以下、投影光学系PLの光軸AXに平行にZ軸をとり、Z軸に垂直な平面内で走査方向(図1の紙面に平行な方向)にX軸をとり、走査方向に直交する非走査方向(図1の紙面に対して垂直な方向)にY軸をとって説明する。

【0038】このとき、レチクルRは、その両側部近傍の領域がレチクルホルダ20B上に真空吸着されており、このレチクルホルダ20Bは伸縮可能な複数の駆動素子20Cを介してレチクルステージ20A上に載置されている。レチクルステージ20Aは、不図示のレチクルベース上にX方向に等速移動できるとともに、X方向、Y方向、回転方向に微動できるように載置されている。レチクルステージ20A(レチクルR)の2次元的な位置、及び回転角は駆動制御ユニット22内のレーザ干渉計によってリアルタイムに計測されている。この計測結果及び装置全体の動作を統括制御するコンピュータよりなる主制御系27からの制御情報に基づいて、駆動制御ユニット22内の駆動モータ(リニアモータやボイスコイルモータ等)は、レチクルステージ20Aの走査速度及び位置の制御を行う。

【0039】そして、レチクルRのアライメントを行う際には、レチクルRに形成されている一対のレチクルアライメントマーク(不図示)の中心を投影光学系PLの露光フィールドのほぼ中心に設定した状態で、レチクルアライメントマークが露光光ILと同じ波長域の照明光で照明される。レチクルアライメントマークの像はウエハステージ24上のアライメントマーク(不図示)の近傍に形成され、レチクルアライメント顕微鏡(不図示)でレチクルアライメントマークの像に対するウエハステージ24上のアライメントマークの位置ずれ量を検出し、これらの位置ずれ量を補正するようにレチクルステージ20Aを位置決めすることで、レチクルRのウエハWに対する位置合わせが行われる。この際に、アライメントセンサ(不図示)で対応する基準マークを観察することで、アライメントセンサの検出中心からレチクルRのパターン像の中心までの間隔(ベースライン量)が算出される。ウエハW上に重ね合わせ露光を行う場合には、アライメントセンサの検出結果をそのベースライン量で補正した位置に基づいてウエハステージ24を駆動することで、ウエハW上の各ショット領域にレチクルRのパターン像を高い重ね合わせ精度で転写できる。

【0040】一方、ウエハWは、ウエハホルダWHを介してZチルトステージ24Z上に吸着保持され、Zチルトステージ24Zは、投影光学系PLの像面と平行なXY平面に沿って2次元移動するXYステージ24XY上に固定され、Zチルトステージ24Z及びXYステージ

24XYによりウエハステージ24が構成されている。Zチルトステージ24Zは、ウエハWの表面をオートフォーカス方式及びオートレベリング方式で投影光学系PLの像面に合わせ込み、XYステージ24XYはウエハWのX方向への等速走査、X方向及びY方向へのステップングを行う。Zチルトステージ24Z(ウエハW)の2次元的な位置、及び回転角は駆動制御ユニット25内のレーザ干渉計によってリアルタイムに計測されている。この計測結果及び主制御系27からの制御情報に基づいて、駆動制御ユニット25内の駆動モータ(リニアモータ等)は、XYステージ24XYの走査速度及び位置の制御を行う。ウエハWの回転誤差は、主制御系27及び駆動制御ユニット22を介してレチクルステージ20Aを回転することで補正される。

【0041】主制御系27は、レチクルステージ20A及びXYステージ24XYのそれぞれの移動位置、移動速度、移動加速度、位置オフセット等の各種情報を駆動制御ユニット22及び25に送る。そして、走査露光時には、レチクルステージ20Aを介して紫外パルス光ILの照明領域に対してレチクルRが+X方向(又は-X方向)に速度 V_r で走査されるのに同期して、XYステージ24XYを介してレチクルRのパターンの像の露光領域に対してウエハWが-X方向(又は+X方向)に速度 $\beta \cdot V_r$ (β はレチクルRからウエハWへの投影倍率)で走査される。

【0042】また、主制御系27は、ウエハW上の各ショット領域のレジストを適正露光量で走査露光するための各種露光条件を設定して、露光コントローラ30とも連携して最適な露光シーケンスを実行する。即ち、ウエハW上の1つのショット領域への走査露光開始の指令が主制御系27から露光コントローラ30に発せられると、露光コントローラ30は光源1の発光を開始するとともに、インテグレートセンサ9の検出信号等に基づき投影光学系PLに対する入射光量を求める。そして、露光コントローラ30では、その入射光量及び投影光学系PLの透過率に応じて、走査露光後のウエハW上のレジストの各点で適正露光量が得られるように、光源1の出力(発光周波数及びパルスエネルギー)及び可変減光器6の減光率を制御する。そして、当該ショット領域への走査露光の終了時に、光源1の発光が停止される。

【0043】また、この実施形態のZチルトステージ24Z上のウエハホルダWHの近傍には光電検出器よりなる照射量モニタ32が設置され、照射量モニタ32の検出信号も露光コントローラ30に供給されている。照射量モニタ32は、投影光学系PLによる露光領域の全体を覆う大きさの受光面を備え、XYステージ24XYを駆動してその受光面を投影光学系PLの露光領域を覆う位置に設定することで、投影光学系PLを通過した紫外パルス光ILの光量を計測できる。この実施形態では、インテグレートセンサ9及び照射量モニタ32の検出信

号を用いて投影光学系PLの透過率を計測する。なお、照射量モニタ32の代わりに、その露光領域内での光量分布を計測するためのピンホール状の受光部を有する照度むらセンサを使用しても良い。

【0044】この実施形態では、F₂エキシマレーザ光源1を用いているため、パイプ5内から可変減光器6、レンズ系7A、7B、さらにフライアイレンズ11～主コンデンサレンズ系19までの各照明光路を外気から遮断するサブチャンバ35が設けられ、そのサブチャンバ35内の全体には配管36を通して酸素含有率を極めて低く抑えたヘリウムガス(He)が供給される。同様に投影光学系PLの鏡筒内部の空間(複数のレンズ素子間の空間)の全体にも配管37を介してヘリウムガスが供給される。

【0045】そのヘリウムガスの供給は、サブチャンバ35や投影光学系PLの鏡筒の気密性が高い場合は、一度大気との完全な置換が行われた後はそれ程頻繁に行う必要はない。しかしながら、光路内に存在する各所の物質(硝材、コート材、接着剤、塗料、金属、セラミックス等)から生じる水分分子や炭化水素分子等が光学素子の表面に付着して起こる透過率変動を考慮すると、温度制御されたヘリウムガスを光路内で強制的にフローさせつつ、ケミカルフィルタや静電フィルタによってそれらの不純物分子を除去していくことも必要である。

【0046】2. 結像特性の補正

図1の装置には投影光学系PLの結像特性を補正するための補正機構が設けられている。この補正機構は、主に対称性の像歪等の結像特性を補正する第1補正機構、及び主に非対称性の像歪等の結像特性を補正する第2補正機構から構成されている。まず、第1補正機構について説明する。投影光学系PLの結像特性としては、焦点位置(フォーカス位置)、像面湾曲、ディストーション(倍率調整、像歪等)、非点収差等があり、それらを補正する機構はそれぞれ考えられるが、ここではディストーションに関する補正機構の説明を行う。この実施形態では、投影光学系PLの結像特性を実測によりあるいは計算により求めておき、その結果に基づき結像特性を補正する。

【0047】図1において、第1補正機構は、レチクルR(レチクルホルダ20B)の駆動機構20C及び投影光学系PLの最もレチクル側のレンズエレメント(最上位のレンズエレメント)の駆動機構(不図示)から構成されている。即ち、主制御系27の制御の下、不図示の結像特性制御系によってレチクルRを吸着保持するレチクルホルダ20B又は投影光学系PL内の最上位のレンズエレメントを駆動することにより、結像特性の補正を行う。

【0048】まず、最上位のレンズエレメントの駆動について説明する。投影光学系PL内において、最上位のレンズエレメントは支持部材に固定され、最上位のレン

ズエレメントに続く他のレンズエレメント等は投影光学系PLの鏡筒本体に固定されている。なお、この実施形態において、投影光学系PLの光軸AXは該他のレンズエレメント以下の投影光学系PLの本体の光学系の光軸を指すものとする。最上位のレンズエレメントの支持部材は伸縮自在の複数のビエゾ素子等からなる駆動素子を介して投影光学系PLの鏡筒本体と連結されている。この場合、該駆動素子の伸縮により、該最上位のレンズエレメントを光軸AXに平行に移動することができる。また、駆動素子を3個設けて独立に伸縮させることによって、最上位のレンズエレメントを光軸AXに垂直な面に対して傾けることもでき、これらの動作によって投影光学系PLの結像特性、例えば投影倍率、ディストーション、像面湾曲、非点収差等を補正することができるようになっている。

【0049】ここで、最上位のレンズエレメントが光軸AXの方向に平行移動した場合、その移動量に応じた変化率で投影光学系PLの投影倍率(レチクルからウエハへの倍率)が変化する。また、該最上位のレンズエレメントが光軸AXに垂直な面に対して傾斜した場合は、その回転軸に対して一方の投影倍率が拡大し、他方の投影倍率が縮小して、所謂、正方形の像が台形状に歪む変形を起こすことができる。逆に、台形状の歪みは該最上位のレンズエレメントの傾斜によって補正できることになる。

【0050】次に、レチクルRの駆動について説明する。前記のように、レチクルホルダ20Bの底面の複数の駆動素子(例えば、ビエゾ素子)20Cの伸縮により投影光学系PLとレチクルRとの間隔を変化させることができる。ここで、レチクルRが光軸AXに平行に移動した場合、投影像には所謂糸巻型(あるいはO型)ディストーションと呼ばれる収差を発生させることができる。なお、投影光学系PLの前記最上位のレンズエレメントを駆動する駆動素子やレチクルRを駆動する駆動素子20Cとしては、ビエゾ素子の他、電歪素子や磁歪素子等が使用できる。

【0051】上記のように、レチクルRあるいは投影光学系PLの最上位のレンズエレメントを駆動することにより、投影光学系PLの投影倍率あるいは像歪を最適に補正できる。また、これらを駆動することによって結像面のフォーカス位置あるいは傾斜角が変化するが、その量は焦点位置検出系(不図示)のオフセットとしてフィードバックされ、ウエハWの表面のフォーカス位置が常に投影光学系PLの結像面の平均的なフォーカス位置と一致するように制御されている。

【0052】なお、投影像の歪みを補正するための第1補正機構は上記の機構の他に、例えば投影光学系とレチクルとの間の空間に像歪を補正する部分的に微妙に曲率を持たせたようなガラスプレートを挿入する機構、あるいは投影光学系PLとレチクルRとの間の空間に厚さが

可変のガラスプレート（例えば光学くさび等）を挿入する機構等も使用できる。特にこの厚さが可変のガラスプレートを挿入する方法は、レチクルRを上下する方法とほとんど等価であるが、レチクルステージ20Aの剛性に悪影響を与えることなく、同一の効果が得られる。また、投影光学系PLの一部のレンズ間の気体室を密封して、その圧力又は空気の組成を変化させる方法等種々の方法が提案されており、これらも同様に使用できる。

【0053】これらの第1補正機構は、実測によりあるいは計算により求められた結像特性を補正する場合以外に、大気圧の変化、投影光学系PLの照明光吸収、あるいは照明条件の変更等に伴う結像特性の変化を補正する場合にも用いられる。これを以下に簡単に説明する。まず、大気圧の変化等の環境変化に対応する補正について説明する。主制御系27には、大気圧センサ、温度センサ等からなる環境センサ（不図示）からの情報が供給されており、主制御系27ではこれらの情報に基づき、予め計算又は実験等で求めておいた係数、あるいはテーブル等を用いて結像特性の変化量が計算される。さらに、駆動素子20C等の各補正手段の補正量が求められ、その結果が不図示の結像特性制御系に制御信号として送られる。この制御信号に基づき、結像特性制御系は駆動素子20C及び投影光学系PLの最上位のレンズエレメントの駆動素子等を駆動して該最上位のレンズエレメント又はレチクルRの制御を行う。

【0054】また、投影光学系PLの照明光吸収に関しては、例えばウェハステージ24上の照射量モニタ32により、投影光学系PLを通過する照明光量の測定を実露光動作の前に行う。主制御系27には、予め照明光量に対する結像特性の変化量を算出するための、例えば微分方程式等の数学モデル等が記憶されており、照明光量をモニタすることにより、結像特性の刻々の変化量が計算される。その変化量に基づいて、上述の環境変化の場合と同様に補正機構により補正することができる。

【0055】次に、第2補正機構の構成及び動作について詳しく説明する。第2補正機構は前述のように主に非対称性（非回転対称性）の像歪の補正を行うものであり、ウェハW上の像歪に合わせてレチクルRの投影像を歪ませることにより結像特性の補正が行われる。まず、構成について説明する。

【0056】図1に示すように、レチクルRと投影光学系PLとの間（ほぼ中間位置）に、透明な光学部材からなる補正板（収差補正板）38がXY平面に平行に配置されている。補正板38は、手作業により着脱自在に、あるいは自動交換装置（不図示）により挿脱自在に設けられている。自動交換装置を設けた場合には、保管庫に保管されている他の同様の補正板と必要に応じて交換されるようにすることができる。補正板38は、投影光学系PLの投影像の形状を変化させることにより、第1補正機構で補正が難しいランダムなディストーションを補

正することを目的とする。また、この補正板38は、この投影露光装置の前又は後に配置される他の投影露光装置のディストーション特性に合わせた像歪を発生させる目的にも使用できる。なお、補正板38の形状等については後述する。

【0057】次に、この第2補正機構の動作について図2を参照して説明する。投影光学系PLのディストーションはテスト露光あるいは光電センサを用いる方法で計測され、まず第1補正機構により補正が行われる。しかし、補正しきれないディストーションが残留する。図2(a)は、残留ディストーションの一例を示し、この場合残留ディストーションをレチクルR上でのパターンのずれとして表している。即ち、ウェハW上での投影像の残留ディストーションをレチクルR上でのパターンの横ずれ量に換算した状態が図2(a)に示されている。

【0058】この図2(a)において、点線で示す理想格子（歪みのない格子状の投影像に対応するパターン）39の各格子点では、矢印のように投影像のずれが生じている。この場合、矢印の方向及び大きさは、投影像のずれの方向及び大きさを示す。この図2(a)に示すように、これらの矢印の方向及び大きさには共に一貫性がなく、ランダムに分布している。例えば、左上部の隣合う4つの格子点P(1, 1)、P(1, 2)、P(2, 1)、P(2, 2)は、それぞれ左上方の点Q(1, 1)、左下方の点Q(1, 2)、右上方の点Q(2, 1)、及び右下方の点Q(2, 2)までずれている。このように近接した位置同士のずれがばらばらな方向性を有している。また、他の角部の格子点P(1, 5)、P(5, 1)、P(5, 5)もそれぞれ左下方の点Q(1, 5)、左上方の点Q(5, 1)、及び下方の点Q(5, 5)までずれている。即ち、部分領域及び全体領域にかかわらず、ずれの方向はランダムである。また、それらのずれの大きさもランダムである。

【0059】これらの対称性のないランダムな像歪の成分は、従来の方法では、通常これ以上の補正はできない。しかし、この実施形態では、このランダムな像歪の成分を補正板38を使用して補正する。図2(b)は、補正板38がレチクルRと投影光学系PL（最上位のレンズエレメント）との間に配置された状態の断面図を示し、この図2(b)に示すように、補正板38の上表面38AはレチクルRにほぼ平行な状態に形成されている。一方、下表面38Bは、局所的に角度を持たせ、レチクルRを通過した主光線がディストーションを打ち消す方向に曲がるように研磨加工されている。この場合の補正板38の断面形状は、図2(a)の理想格子39の中央の格子点P(3, 1)～格子点P(3, 5)を結ぶ直線40上の投影像のディストーションを補正する場合の例を示している。従って、格子点P(3, 1)を通る図2(b)の主光線L(3, 1)は、格子点P(3, 1)での左上方方向へのずれを打ち消す方向、即ち右下方

向に曲げられる。同様に、格子点P(3, 2)～格子点P(3, 5)をそれぞれ通過する主光線L(3, 2)～L(3, 5)も格子点P(3, 2)～格子点P(3, 5)でのそれぞれのディストーションを打ち消す方向に曲げられる。そして、補正板38の全体の形状は図2(a)のディストーションの分布に対応した形状に研磨加工されている。

【0060】このように補正板38を所定の形に研磨加工することで、対応するディストーションの補正が行える。しかし、あまり多くの像のずれ量を補正板38で補正しようとする、補正板38の厚さが場所により大きく変わり、像面や球面収差に悪影響が出るため、できるだけ対称成分は第1の補正機構で補正し、残留分のみ補正板38で補正するのがよい。

【0061】なお、本発明の収差補正板は、上述した補正板38に限定されることはなく、他の収差(像面湾曲、非点収差、球面収差、及びコマ収差)を補正するものでもよいし、あるいは任意の収差についてその回転対称成分(投影光学系PLの組立、調整時に補正しきれずに残存する成分などを含む)を補正するものでもよい。また、本実施形態の補正板38はレチクルRと投影光学系PLとの間に配置することが好ましいが、本発明が適用される補正板(光学素子)の設置位置はレチクルRと投影光学系PLとの間に限られるものではない。即ち、補正対象とする収差に応じて、レチクルRと感光基板Wとの間で結像光路中の所定位置に光学素子を配置すればよい。さらに、本発明による補正板の形状も任意でよい。前述の補正板として、例えば偏心コマ収差を補正するために、投影光学系PLと感光基板Wとの間に傾斜可能に配置される平行平面板を用いてもよい。また、像面湾曲(ベッツバール像面)を補正する所定の曲率を持つガラスプレートを用いてもよいし、あるいは球面収差を補正する平行平面板を用いてもよい。なお、像面湾曲、又は球面収差を補正する光学素子は投影光学系PLと感光基板Wとの間に配置される。また、曲率、又は厚さが異なる複数の光学素子をそれぞれ交換して結像光路中に配置するように構成してもよい。さらに前述の補正板として、レチクルRと投影光学系PLとの間に配置される2つの楔状光学素子を用いてもよい。この場合、少なくとも1つの光学素子を移動可能に構成し、その厚さを調整してディストーション、特に回転対称成分を補正する。

【0062】3. レチクルR及び収差補正板38の製造
この実施形態における光源1はF₂エキシマレーザ光源(波長157nm)であるため、レチクルR及び補正板38は、以下に示すようなフッ素がドーパされた合成石英ガラス又はOH基濃度が1000ppm以上の合成石英ガラスを用いて製造される。

【0063】(1) フッ素ドーパ石英ガラスを用いて製造する場合

まず、フッ素がドーパされた合成石英ガラスの製造方法について、図3の製造工程図を参照して説明する。まず、SiCl₄のようなケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解せしめてガラス微粒子(いわゆるスート)を得る(S1)。次に、該ガラス微粒子を堆積させて多孔質ガラス(いわゆるスート体)を形成する(S2)。かかる多孔質ガラスの形成方法及び諸条件は特に限定されず、いわゆるVAD(Vapor Phase Axial Deposition)法、いわゆるOVD(Outside Vapor Deposition)法、いわゆるゾルゲル法等が適宜採用される。

【0064】続いて、前記多孔質ガラスをフッ素含有雰囲気中で加熱処理してフッ素ドーパされた多孔質ガラスを得る(S3)。このフッ素含有雰囲気としては、SiF₄のようなフッ素化合物のガスを0.1～100容量%含有する不活性ガス雰囲気が好ましい。また、このフッ素ドーパ処理中の圧力は、0.1～10atm、温度は1000～1700℃がそれぞれ好ましい。上記の範囲外では充分量のフッ素がドーパされにくい傾向にあるからである。

【0065】次いで、前記フッ素ドーパされた多孔質ガラスを透明化してフッ素ドーパされた合成石英ガラスを得る(S4)。多孔質ガラスは、通常、Heのような不活性ガス雰囲気中で該ガラスの軟化点(好ましくは融点)近傍以上の温度で透明化されるが、ここでは前記多孔質ガラスをフッ素含有雰囲気中で透明化することが好ましい。フッ素含有雰囲気中で透明化を行うと、ドーパされるフッ素量が増加、維持される傾向にあるからである。このフッ素含有雰囲気としては、SiF₄のようなフッ素化合物のガスを0.1～100容量%含有する不活性ガス雰囲気が好ましい。また、このフッ素ドーパ処理中の圧力は、0.1～10atmが好ましい。なお、フッ素含有雰囲気中で前記多孔質ガラスを透明化する場合、前記フッ素ドーパ処理工程(S3)と、この透明化処理工程(S4)とを単一の工程で行うことも可能である。

【0066】そして、前記フッ素ドーパされた合成石英ガラスを水素ガス含有雰囲気中で加熱処理することによってフッ素及び水素がドーパされた合成石英ガラスを得る(S5)。この水素ガス含有雰囲気としては、水素ガスを0.1～100容量%含有する不活性ガス雰囲気が好ましい。また、この水素ドーパ処理中の圧力は、0.1～10atmが好ましい。上記の範囲外では、充分量の水素分子がドーパされにくい傾向にあるからである。また、上記水素ドーパ処理(S5)の間の温度は、好ましくは500℃以下、より好ましくは0～500℃、特に好ましくは300～500℃である。

【0067】この製造方法においては、まず前記多孔質ガラス(いわゆるスート体)にフッ素をドーパすることにより、多孔質ガラス中の不完全構造(結合)をフッ素

で終端することが可能になる。特にVAD法等で合成された多孔質ガラスでは、脱水処理や透明化処理の際に雰囲気酸素欠乏雰囲気になり易く、163nmに吸収帯を持つSi-Si結合が生成し易くなる。この製造方法によれば、ここにFが存在することにより、Si-Si結合を開裂させてSi-F結合で終端させることができるため上記吸収帯の生成が解消される。また、Si-F結合はSi-H結合やSi-Cl結合より結合エネルギーが大きく、紫外線の強いエネルギーを受けても安定にその構造を保つことができる。なお、本発明によるフォトマスクを、波長170nm程度以下の照明光を照射する光源を備えた露光装置において使用する場合には、上記の脱水処理等によって、石英ガラス中のOH基の濃度を低下させることが望ましい。OH基の濃度を低下させることによって、石英ガラスの波長155nmから170nm程度の光束に対する透過率を向上させることができるためである。透過率向上のために、石英ガラス中のOH基の濃度は100ppm以下に抑えることが望ましい。また、より好ましくは、10ppm程度以下とすると、波長155nmから170nm程度の光束に対する透過率を一層向上させることができ好都合である。ここで、1ppm以下にまで脱OH基処理した場合は、還元性の欠陥種、例えば前記Si-Si結合などが生成する可能性があるが、本発明においては、石英ガラス中に、フッ素をドーピングしており、このフッ素の作用によりこのような欠陥の発生を抑制することができる。

【0068】次に、上記多孔質ガラスを透明化した後、水素ガス雰囲気中、好ましくは500℃以下の温度域で加熱処理する。水素分子のドーピングは熱力学的には常温から2500K(2227℃)までの温度領域で可能である。水素を好ましくは500℃以下という比較的低温でドーピングすることにより、紫外線照射により結合が切れてE'センターになり易いSi-H結合を作ることなく、また、Si-F結合を減少させることなく、水素分子の状態で水素ドーピングを行うことができる。従って、上記の強い構造に加え、紫外線の照射により生成したE'センターが、ドーピングされている水素分子により終端され、さらに強い耐紫外線性を得ることができる。なお、500℃を越えた温度で水素雰囲気での熱処理を行うと、Si-H結合が生成するため耐紫外線性は低下してしまう傾向があり、熱処理温度をさらに上昇させることは好ましくない。もっとも、熱処理温度が低い程、生産効率が低下するため、特に好ましくは300～500℃である。

【0069】このようにして製造された合成石英ガラス中のフッ素濃度は、100ppm以上が好ましく、より好ましくは100～30000ppm、特に好ましくは500～30000ppmである。また、この合成石英ガラス中の水素分子濃度は、 1×10^{17} molecules/cm³以上が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19}$ molecules/cm³である。

【0070】なお、上述した製造方法においては、フッ素に加えて水素をもドーピングしているが、水素のドーピングは必ずしも必要ではなく、フッ素のみをドーピングした合成石英ガラスを用いてレチクルR又は補正板38を製造することもできる。この場合における合成石英ガラスの製造方法は、上述したフッ素及び水素をドーピングした合成石英ガラスの製造方法から水素をドーピングする工程(図3のS5)を削除することにより容易に実現できるので、その説明は省略することにする。

【0071】本実施形態におけるレチクルR及び補正板38は、上述した方法により製造されたフッ素がドーピングされた合成石英ガラスを用いて製造されている。フッ素がドーピングされた合成石英ガラスは、該ガラス中の不完全な構造(結合)がフッ素により終端され、より完全な構造となり、紫外線の吸収が少なくなるとともに、紫外線の強いエネルギーを受けても安定にその構造を保つことができる。

【0072】従って、このようにして製造されたレチクルR及び補正板38は、波長が157nmのF₂エキシマレーザを照明光として使用する場合には光透過率が高く、カラーセンターやコンパクションの発生等の紫外線照射による経時的な劣化が少ない。さらに、合成石英ガラスを用いているから、加熱・冷却に対して耐性があり、パターン形成を含む製造の作業性が良いとともに、線膨張率が極めて小さいので、製造時及び露光時において、高い精度を実現することができる。

【0073】また、フッ素に加えて水素をもドーピングすることにより、フッ素及び水素分子のそれぞれの耐紫外線性に対する特性の相乗効果によって耐紫外線性を飛躍的に高めることができる。なお、現在のフォトマスクの基板サイズは厚さ6mm程度の150mm角が一般的であるが、上記VAD法、OVD法、ゾルゲル法等の製法は、円柱状の石英ガラスの製造に適するものであり、このような大面積の平板ガラスの製造に適したものではない。そこで、石英ガラス基板の製造に際し、まず、円柱状のガラスロッドを上記各製法で製造した後、円柱状のガラスロッドを加熱プレスして概平板状に変形し、その後、研削及び研磨して所望のサイズに仕上げる方法を採用することもできる。このプレス変形加工に際し、さらに、上記加熱処理後に500℃以下での水素雰囲気処理を行っても良い。この水素処理により、石英ガラス中に水素分子を溶存させることで耐光性を向上させることができる。この水素処理時の温度は、水素との反応による完全性の欠陥種の生成を抑制するために、500℃以下であることが望ましい。この方法により、150mm角のレチクル用基板を、より小さな直径の円柱状の石英ガラスから形成することが可能となり、より小規模の、すなわちより安価な生産設備によって本発明のフォトマスクを製造することが可能である。もちろん、収差補正版に関してもこの製造方法を適用することもでき

る。

【0074】(2) OH基濃度が1000ppm以上の石英ガラスを用いて製造する場合

この場合のレチクルR及び補正板38の製造に用いられる合成石英ガラスは、構造決定温度が1200K以下で、かつOH基濃度が1000ppm以上、好ましくは1000~1300ppmとした合成石英ガラスである。

【0075】このようにOH基濃度を1000ppm以上としかつ構造決定温度を1200K以下にすることで、波長200nm程度以下の真空紫外線に適用した場合において、散乱損失及び吸収損失を極めて低くすることができるとともに、経時的な劣化を少なくすることができるから、かかる合成石英ガラスを用いてレチクルRや補正板38を製造することにより、透過率が高くかつ耐紫外線性に優れたレチクルRや補正板38を得ることができる。

【0076】レチクルRや補正板38における光散乱と光吸収のトータル量すなわち透過損失量は、ウェハW上の光量に影響し、照度低下によるスルーputの低下などに影響を及ぼすから、かかる光散乱や光吸収を少なくする必要がある。ここで、光吸収とは、光学部材に入射した光子エネルギーによる電子遷移に起因する現象である。光学部材において光吸収が起こると、そのエネルギーは主に熱エネルギーに変換され、光学部材が膨張したり、屈折率や面状態が変化し、結果として高解像度が得られなくなる。さらに、光吸収は、電子状態の変化を伴い、その緩和過程で入射光より長い波長の光が蛍光として放出される。その蛍光の波長が露光波長と近く、その強度が高ければ、像のコントラストを著しく低下させる。

【0077】また、一般的に、物質中に入射した光エネルギーは散乱現象を生ずる。散乱現象は、レーリー散乱、ブリリアン散乱等の弾性散乱やラマン散乱等の非弾性散乱に大別できる。特に、レチクルRや補正板38中の散乱強度が高いと、その散乱光は像のコントラストを低下させ、光学性能を低下させる原因となる。もっとも、光散乱は、光吸収による光学部材の形状や屈折率の変化に比べて、その影響は小さいが、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような真空紫外線域では、光散乱は無視できない。

【0078】ここで、構造安定性のパラメータである構造決定温度が1200K以下である石英ガラス、即ち理想に近い構造を持つ石英ガラスに1000ppm以上のOH基が導入された石英ガラスにおいて、真空紫外線に対する透過損失が著しく抑制される機構は必ずしも明確でないが、以下のように考えることができる。なお、本発明の石英ガラスの構造決定温度は、例えば光ファイバの構造決定温度である約1450Kと比較して非常に低い。

【0079】構造決定温度が高い石英ガラスは構造的には不安定であると考えられる。即ち、石英ガラスネットワーク中の≡Si-O-Si≡結合角はガラスであるがゆえにある分布を持っており、この結合角分布の中には構造的に不安定なものが含まれている。この結合角分布は石英ガラス中の酸素原子と珪素原子とで作られる四面体どうしが架橋しており、従って歪んだ状態の四面体が存在していることに起因していると考えられる。このような歪んだ結合部分は、紫外線の照射により容易に切断され、有害なE'センターやNBOHCなどの欠陥を発生させてしまうものと考えられる。これに対して、構造決定温度が低い石英ガラスにおいては、かかる歪んだ結合部分が非常に少ないと考えられる。

【0080】そして、上記範囲内のOH基を含有する石英ガラスは、それ以外の石英ガラスに比較して構造的に安定しており、構造決定温度がより低下する傾向にある。その詳細な理由は以下の通りである。前述のように、石英ガラスネットワーク中の≡Si-O-Si≡結合角はガラスであるがゆえにある分布を持っており、構造的に不安定な歪んだ結合部分が含まれている。しかしながら、上記範囲内のOH基が含有されると不安定な結合角をとってまで架橋する必要がなくなるため、四面体が最安定構造に近づくことができる。従って、上記範囲内のOH基を含有する石英ガラスは、それ以外の石英ガラスに比較して構造的に安定しており、また、構造決定温度がより低下する傾向にある。

【0081】従って、OH基濃度が1000ppm以上でかつ構造決定温度が1200K以下とした合成石英ガラスにおいては、それらの相乗効果によって、真空紫外線に対する散乱損失や吸収損失を低くすることができる。このような石英ガラスにおいては、フッ素濃度が300ppm以上であることが好ましい。フッ素濃度が300ppm以上であると、同一のアニール条件下で構造決定温度がより低下する傾向にあるからである。

【0082】また、石英ガラスの耐紫外線性を悪化させる要因として、≡Si-Si≡、≡Si-O-O-Si≡、溶存酸素分子等が知られている。これらの前駆体は、エキシマレーザなどの紫外線照射によって容易にE'センターやNBOHCなどの構造欠陥に変換されてしまい、透過率の低下の原因となる。しかし、この実施形態の石英ガラスにおいては、そのような化学量論比からのずれに起因する不完全構造が少ないから、耐紫外線性も良好であり、従って、この実施形態におけるレチクルRや補正板38は、経時的に劣化が少なく、所定の性能を長期間に渡って実現することができる。

【0083】なお、この石英ガラスにおいては、塩素濃度が50ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることが特に好ましい。塩素濃度が50ppmを超えると、石英ガラス中のOH基濃度を1000ppm以上に維持することが困難となる傾向にあるからであ

る。さらに、含有金属不純物(Mg, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Mn, Na, K)濃度がそれぞれ50ppb以下、より好ましくは20ppb以下という高純度の石英ガラスを用いることが好ましい。これにより、前述の構造欠陥が減って理想に近い構造となり、さらに金属不純物による屈折率変化、面変化、透過率劣化がより少なくなり、耐紫外線性が向上する傾向にある。

【0084】第2実施形態

以下、本発明の第2実施形態について図面を参照して説明する。この第2実施形態の投影露光装置は、上述した第1実施形態の投影露光装置の全体構成とほぼ同じであり、レチクルRの構造及びその保持構造を工夫したものである。従って、投影露光装置の詳細についての説明は省略する。

【0085】図4はこの第2実施形態のレチクルR及びレチクルホルダ20Bの構成を示す図であり、(a)は正面図、(b)は平面図である。図4において、フォトマスクとしてのレチクルRは、薄板状の合成石英ガラスからなるガラス基板41及び板状の蛍石(CaF₂)からなる補強基板(補強部材)42を備えて構成される。ガラス基板41上には、転写すべきパターン及びレチクルアライメントマーク等が形成される。ガラス基板41の厚さとしては、例えば0.5~1.0mm程度であり、この場合における補強基板42の厚さとしては、例えば2~3mm程度に設定することができる。なお、図4(b)において、参照番号43で示すのがガラス基板41のパターン形成領域(照明光が通過し得る領域)である。

【0086】レチクルホルダ20Bは、第1ホルダ44、44及び第2ホルダ45、45を備えて構成される。第1ホルダ44は補強基板42を吸着保持するものであり、第1ホルダ44には真空吸引用の複数の通孔44Aが形成されているとともに、補強基板42が吸着される部分にはゴム等からなる薄膜状の弾性シート46がそれぞれ装着されている。第2ホルダ45は、第1ホルダ44に略直交するように配置されており、これらの第2ホルダ45には真空吸引用の複数の通孔45Aが形成されており、ガラス基板41の両側部近傍がこの第2ホルダ45に吸着保持される。これらの第1ホルダ44及び第2ホルダ45は、レチクルステージ20A上に互いに独立的に支持固定されている。

【0087】補強基板42は第1ホルダ44上に吸着保持された状態でその上面が第2ホルダ45の上面と同一の平面となり、若しくは極めて僅かに突出しており、ガラス基板41がそのパターン形成面を下に向けて第2ホルダ45に吸着保持された状態で、補強基板42の上面はガラス基板41の下面に一樣に密着することにより、ガラス基板41が薄板状であるがための自重による撓み等の変形を防止する。

【0088】この実施形態におけるレチクルRは、薄板状のガラス基板41にパターンを形成し、このガラス基板41の撓み等を防止すべく紫外線に優れた特性を有する蛍石からなる補強基板42で保持するようにしている。ガラス基板41は合成石英ガラスから構成されているので、加熱・冷却による劣化が少なく、硬度も高く傷等もつき難いからパターン形成等の加工の作業性が良いとともに、線膨張率が小さいから精度の良いパターンを形成することができる。

【0089】このガラス基板41は薄いので照明光の透過損失が小さく、照明光として紫外線を用いた場合であっても実用が可能である。ここで、ガラス基板41は透過損失を小さくすべく薄板としたことから、撓み等による変形により露光時の精度の低下が懸念されるが、蛍石からなる比較的厚い補強基板42によって、ガラス基板41の少なくともパターン形成領域(照明光の通過領域)を一樣に保持するようにしたから、この部分の変形は防止され、高精度の露光を実現することができる。

【0090】なお、ガラス基板41は通常の合成石英ガラスであっても良いが、前記第1実施形態で説明したようなフッ素をドーブした合成石英ガラス、フッ素及び水素をドーブした合成石英ガラス、又はOH基を1000ppm以上含有した合成石英ガラスを用いて構成することができ、このようにすれば、さらに耐紫外線性や透過率を向上することができる。また、アルミニウムなどの軽金属をドーブした合成石英ガラスを用いてもよい。

【0091】また、上述した弾性シート46は、補強部材42やホルダ44、45等の各部の寸法を厳密に加工等して、補強基板42の上面と第2ホルダ45上面を同一平面内に設定することができる場合には必ずしも必要ではなく、若しくはこれに代えて各部の寸法誤差を吸収するための他の手段を採用することも可能である。

【0092】さらに、上述した第2実施形態では、ガラス基板41と補強基板42をそれぞれ独立的に第1及び第2ホルダ44、45に吸着保持するようにしているが、両者を密着させた状態で保持する保持部材により一体化し、これをレチクルホルダ20Bに吸着保持させるようにしてもよい。このようにすることで、ガラス基板41と補強基板42の間に埃や異物等が進入することを防止でき、ガラス基板41のパターン形成面の保護にも役立つとともに、補強基板42をベリクルとして機能させることができる。

【0093】加えて、補強基板42は、ガラス基板41の少なくとも照明光が通過する領域43の部分を持保持できれば十分であるから、その領域に対応する部分のみを蛍石で構成し、これを保持部材で保持して構成することができる。

【0094】ところで、蛍石は脆弱で傷つき易いという好ましくない性質を有しているから、補強基板42を含むレチクルRの搬送中等において該補強基板42に傷が

つき、あるいは損傷により発生した異物により露光処理に悪影響を及ぼすことが懸念される。この対策としては、補強基板42に以下のような保護膜を形成するのがよい。

【0095】図5はこの場合の補強基板を示す図であり、(a)は底面図、(b)は側面図である。補強基板42の底面(ガラス基板が密着される面と反対側の面)の第1ホルダ41に真空吸着される部分には、それぞれ保護膜47が形成されている。この保護膜47としては、例えば、CVD(Chemical Vapor Deposition)法で成長させたダイヤモンドを使用することができる。また、酸化ケイ素(SiO_2)、クロム(Cr)、酸化クロム(CrO_3)、ケイ化モリブデン(MoSi_2)等を使用することもでき、その形成方法としては、通常のパターン形成と同様にフォトリソグラフィプロセスにより形成することができる。

【0096】補強基板42の第1ホルダ44に真空吸着される部分には保護膜47が形成されているので、蛍石のように柔らかい材質で構成した場合であっても、第1ホルダ44等との接触時に損傷等が生じることがなく、補強基板42自体に欠陥を生じることが少なくなるとともに、異物の発生が少なくなるから、該異物がガラス基板41のパターン面等に付着して露光精度を悪化させる等の不具合を防止することができる。

【0097】なお、補強基板42の保護膜47の形成箇所は、図5に示した位置に限定されず、その側面部分や他の部材と接触する全ての部分に形成することができる。また、補強基板42とガラス基板41を一体化させる場合には、そのために使用する保持部材に保持される部分に保護膜47を形成するとよい。さらに、この保護膜47は補強基板42のみならず、ガラス基板41の第2ホルダ45に対する真空吸着部分やその他の部分に形成してもよい。この場合には、ガラス基板41のパターンの成膜と同時に成膜するようにすれば、成膜工程が簡略化され、製造コストを低減することができる。なお、補強基板42はレチクルホルダ20B(第1ホルダ44)に常に保持しておくようにし、ガラス基板41のみを交換するようにしてもよい。また、第1ホルダ44を用いなくてもよく、このときは補強基板42をレチクルステージ20Aに直接固定してもよい。

【0098】上述したようにArFエキシマレーザ(193nm)を用いる露光装置では、合成石英ガラスからなるレチクルを用いることも可能であるが、透過率などを考えると、第1及び第2実施形態で説明したレチクルや収差補正板を用いることが好ましい。特に波長が190nm程度以下、具体的には150~190nmに発振スペクトルを有する照明光を用いる露光装置では、通常の合成石英ガラスの使用は現実的ではないので、本発明によるフォトリソグラフィプロセスにより形成することができ

る。第1及び第2実施形態では本発明による石英ガラスを、レチクル、又は収差補正板に適用するものとしたが、投影光学系PLの瞳面(フーリエ変換面)又はその近傍に配置され、結像光束の光学特性(振幅透過率、可干渉性など)を部分的に異ならせる光学フィルター、所謂瞳フィルターに適用してもよい。例えば、コンタクトホールパターンなどの孤立パターンを感光基板Wに転写するときは、投影光学系PLの光軸を中心とする円形領域に分布する結像光束を遮光し、その円形領域の外側に分布する結像光束を通過させる中心遮光型瞳フィルターが用いられる。そこで、第1又は第2実施形態の石英ガラスに、クロムなどの遮光材で円形遮光部を形成し、前述の中心遮光型瞳フィルターとして用いるようにしてもよい。

【0099】なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0100】上述した第1及び第2実施形態では、いわゆるステップ・アンド・スキャン方式の露光装置を一例として説明したが、本発明は、この方式の露光装置に限定されず、いわゆるステップ・アンド・リピート方式の露光装置及びその他の方式の露光装置にも適用することができる。

【0101】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、特に短波長の光を用いて露光を行う露光装置において、光透過率が高く、耐紫外線性が良好で、かつ加工作業性が良く、高精度を実現できるフォトリソグラフィ及び収差補正板を提供することができるという効果がある。また、感光基板上に形成するパターンの微細化に対応できるとともに、露光性能の経時的な劣化が少なく、寿命の長い露光装置を提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施形態に係る投影露光装置の概略構成図である。

【図2】 本発明の第1実施形態の収差補正板を説明するための図であり、(a)は非対称な残留ディストーションの一例を示す図、(b)は補正板の形状及び配置を示す断面図である。

【図3】 本発明の第1実施形態のフッ素ドーパ石英ガラスの製造工程図である。

【図4】 本発明の第2実施形態のレチクルの構成を示す図であり、(a)は正面図、(b)は平面図である。

【図5】 本発明の第2実施形態のレチクルの補強基板の構成図であり、(a)は底面図、(b)は側面図である。

【符号の説明】

R… レチクル(フォトリソグラフィマスク)

W… ウエハ(感光基板)

PL… 投影光学系

1… F_2 エキシマレーザー光源

20A… レチクルステージ

20B… レチクルホルダ

38… 収差補正板

41… ガラス基板

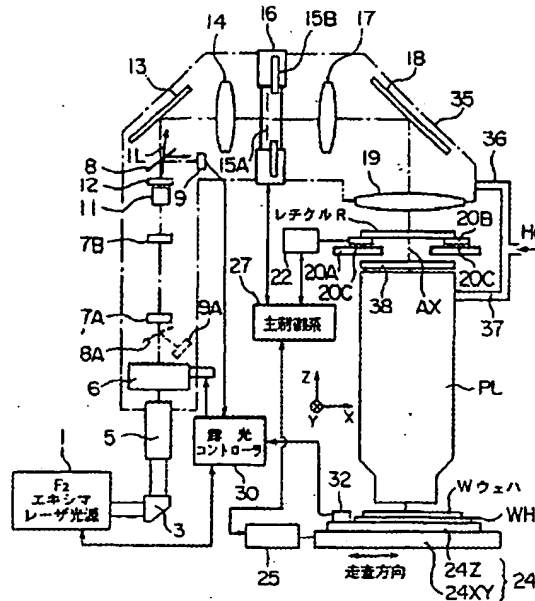
42… 補強基板(補強部材)

44… 第1ホルダ

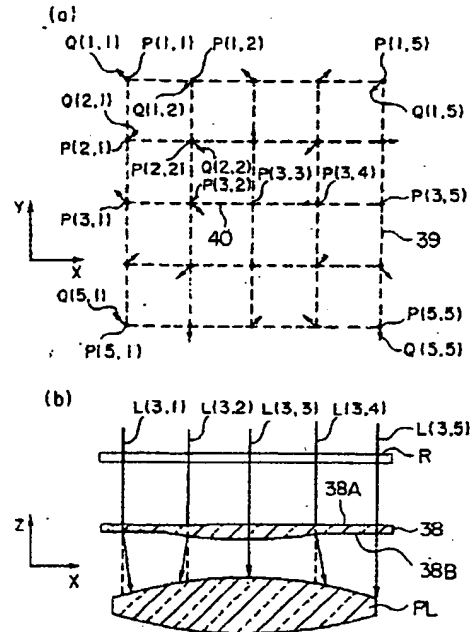
45… 第2ホルダ

47… 保護膜

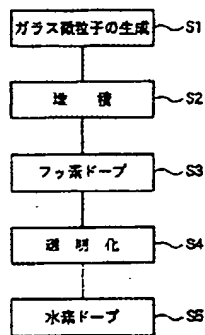
【図1】



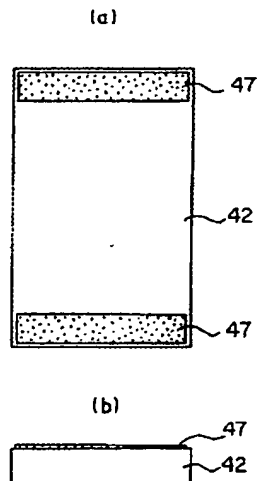
【図2】



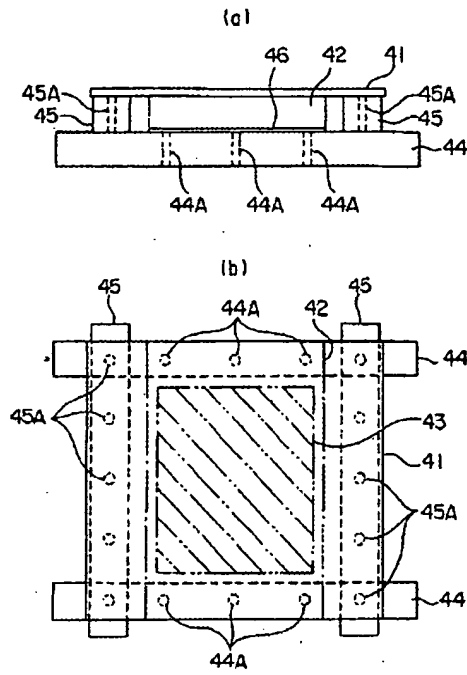
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

FI

H01L 21/30

516A

THIS PAGE BLANK (USPTO)